

S20, 347

10/520347
Rec'd PCT 05 JAN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年1月15日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/004952 A1(51) 国際特許分類⁷: B22F 1/00, C22C 27/02, H01G 9/042

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008602

(22) 国際出願日: 2003年7月7日 (07.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-198320 2002年7月8日 (08.07.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 川鉄鉱業株式会社 (KAWATETSU MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒111-0051 東京都台東区蔵前2丁目17番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桐原理 (KIR-IHARA, Tadasu) [JP/JP]; 〒260-0826 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 佐藤 信之 (SATO, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒

260-0826 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 江波戸 修 (EBATO, Osamu) [JP/JP]; 〒260-0826 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社 技術研究所内 Chiba (JP). 斉藤 敢 (SAITO, Kan) [JP/JP]; 〒260-0826 千葉県千葉市中央区新浜町1番地 川鉄鉱業株式会社 技術研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小杉 佳男, 外(KOSUGI, Yoshio et al.); 〒105-0003 東京都港区西新橋3丁目3番3号 ペリカンビル4階 小杉・山田国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NIOBIUM POWDER, ANODE FOR SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: ニオブ粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

(57) Abstract: Niobium powder for producing a capacitor of high capacity wherein not only leakage current but also increase of leakage current after thermal loading is reduced by increasing the thermal stability of niobium oxide coating in niobium capacitor. In particular, niobium powder comprising at least one selected from among 0.002 to 20 mass% of molybdenum, 0.002 to 10 mass% of chromium and 0.002 to 20 mass% of tungsten and 0.005 to 0.10 mass% of hydrogen and having a specific surface area of 1 to 10 m²/g. Preferably, 0.002 to 1 mass% of magnesium and/or 0.002 to 1 mass% of aluminum is contained therein, and the average diameter of secondary particles thereof is in the range of 10 to 200 μm.

(57) 要約:

ニオブコンデンサにおけるニオブ酸化皮膜の熱安定性を高めることにより、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の増大も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末を提供する。モリブデン: 0.002~20質量%、クロム: 0.002~10質量%及びタングステン: 0.002~20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素: 0.005~0.10質量%を含有し、粉末の比表面積が1~10 m²/gのニオブ粉末とする。さらに、マグネシウム: 0.002~1質量%及び/又はアルミニウム: 0.002~1質量%を含有し、二次粒子の平均粒子径が10~200 μmであるとよい。

WO 2004/004952 A1

明細書

ニオブ粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

技術分野

本発明は、ニオブ粉末、その粉末を用いて形成した固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサに関するものである。

背景技術

従来、電解コンデンサにはタンタル粉末が用いられてきたが、タンタルは生産量が少なく、価格が安定しないなどの問題があった。近年、埋蔵量も多く安価なニオブを電解コンデンサの陽極（アノード）に用いようとする動きが加速している。しかしながらニオブを用いた電解コンデンサはタンタルを用いたものに比べ、いくつかの欠点がある。一番の問題は、ニオブの酸化皮膜は熱的安定性が悪いということである。このことは、部品実装時の熱負荷により品質が劣化し、漏れ電流が増大するという問題を引き起こす。

漏れ電流を低減するために窒素を添加する技術等がある（例えば、非特許文献1参照）。しかしながら、これらの技術は熱的安定性を改善するための手段とはなり得なかった。

従来、五塩化ニオブを水素によって還元してニオブ粉末とする技術がある。この場合ニオブ粉末中に残留する水素が0.7～0.8質量%にも達し、電解コンデンサ用の粉末としては静電容量もやや劣り、漏れ電流および熱負荷後の漏れ電流が大きい。これに対し本発明者らは、先に、水素を1～600ppm含有し、残部が実質的にニオブであるニオブ粉末を提供している（例えば、特許文献1参照）。このようなニオブは上記五塩化ニオブを水素で還元して得たニオブ粉末を例えばAr雰囲気中で約1000℃以上の温度で熱処理したものである。このようなニオブ粉末は固体電解コンデンサのアノードとして用いると、コンデンサの静電容量が大きく、漏れ電流も少なく、優れている。

固体電解コンデンサはニオブ、酸化ニオブ、固体電解質、グラファイト、銀等

が積層された構造となっている。この固体電解コンデンサは、ニオブ粉末を1000～1400℃で焼結して多孔性の焼結体を製造した後、これを化成処理し、ニオブの表面に酸化ニオブを形成させ、次いで固体電解質、グラファイト、銀を形成し、最後に外部端子を接続して製造される。

(非特許文献1)

「金属V 01. 72 (2002) No. 3」(221ページ)

(特許文献1)

特願2002-11824号明細書

発明の開示

本発明は、上記特許文献1記載の技術にさらに改善を加えた技術を提供する。本発明の目的は、ニオブコンデンサにおける酸化皮膜の熱安定性を高め、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の劣化も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末を提供することである。また、本発明の別の目的は、このニオブ粉末を用いた固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサを提供することである。

本発明は、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素：0.005～0.10質量%を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が1～10m²/gであることを特徴とするニオブ粉末である。

ニオブ粉末中の水素量を限定し、モリブデン、クロム、タングステンのうち、少なくとも1種以上を適当量添加すると、静電容量が高くなり、かつ漏れ電流が低下することが見出される。水素量は0.005～0.10質量%の範囲が適正で、この範囲を下回っても上回っても、静電容量の向上及び漏れ電流の低下が見られない。モリブデン、クロム、タングステンは、いずれも、0.002質量%未満では効果がなく、モリブデンおよびタングステンについては20質量%を越えると、またクロムについては10質量%を越えると、効果が飽和し、それ以上の向上が認められない。モリブデン、クロム、タングステンは1種のみを含有し

てもよく二種以上含有してもよい。ニオブ粉末の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合も $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超の場合もコンデンサ容量が低下するので $1\sim10\text{ m}^2/\text{g}$ とする。

さらに、上記ニオブ粉末は、マグネシウム： $0.002\sim1$ 質量%及び/又はアルミニウム： $0.002\sim1$ 質量%を含有すると、ニオブの酸化皮膜の熱的な安定性が改善されることが見出される。

また上記ニオブ粉末の上記効果は一次粒子径の小さい粉末において顕著であり、二次粒子の平均粒子径が $10\sim200\text{ }\mu\text{m}$ であると好適で、高容量と低漏れ電流を兼ね備えた電解コンデンサ用のニオブ粉末を得ることができる。さらに、二次粒子径の平均を $10\sim200\text{ }\mu\text{m}$ に調整することによって、一次粒子が微細粒子であっても成形性を維持することができる。また水素を適量に制御したニオブ粉末は、プレス後の二次粒子の境界が見えなくなり、成型体のエッジの欠けが発生しなくなる。よって、水素を添加しないニオブ粉末に比べ成形性を改善することができる。

これらのいずれかのニオブ粉末を原料とし、コンデンサ内部にアノードとして焼結体を形成する。このようなアノードを形成した固体電解コンデンサは、静電容量、漏れ電流特性において、優れた性能を有するものとなる。

本発明によれば、ニオブ粉末に特定の成分を加え、コンデンサを作成したときに重要な酸化皮膜を安定化させることができるようになった。この結果、部品装着時（リフロー）の特性劣化を防止できるだけでなく、環境問題に配慮した鉛フリーのはんだ使用にも十分耐えられるようになった。さらに皮膜の安定化により、漏れ電流が低下し、高容量で特性の優れたニオブコンデンサを製作することができるようになった。

発明を実施するための最良の形態

ニオブ粉末の製造はCVD装置等で行うことができる。原料として五塩化ニオブとモリブデン塩化物、クロム塩化物、タングステン塩化物との混合物を用い、水素ガスを用いて還元することにより、ニオブ粉末を製造する。一次粒子径は原料の滞留時間温度等をコントロールすることで適当な径に制御することができる

。さらに、アルゴンなどの非水素ガス雰囲気中で約1000℃で熱処理を行うことによって、二次粒子径と水素濃度を制御する。このニオブ粉末を用いた電解コンデンサは静電容量特性が優れ、漏れ電流および熱負荷後の漏れ電流が小さい。

また、上記ニオブ粉末の製造方法において、原料としてさらに金属マグネシウム、金属アルミニウムを反応炉内に添加することにより、さらに、漏れ電流、熱負荷後の漏れ電流が小さい電解コンデンサ用ニオブ粉末が得られる。

以上のようにして作成したニオブ粉末を用い、以下の方法によって固体電解コンデンサを製作し、静電容量、漏れ電流を測定した。0.1gのニオブ粉末に、陽極に用いる直径0.3mmのニオブ線材を埋め込み嵩密度3000kg/m³にプレス成型した。作成したペレットは、炉内圧 1×10^{-3} Paの雰囲気中、1100～1400℃で焼成した。焼成したペレットを0.8質量%のリン酸水溶液に浸漬し、20Vの電圧を4時間印加しニオブ表面に化成皮膜を生成させてサンプルとしてのニオブコンデンサを得た。その後40質量%の硫酸水溶液中でニオブコンデンサの容量及び漏れ電流の測定を行った。漏れ電流は、14V印加時の5分後の値、容量は1.5Vのバイアスをかけた状態での120Hzの値を測定した。

(実施例)

以下に実施例をあげて本発明の具体例を説明する。

(実施例1～5、比較例1～6)

五塩化ニオブの水素還元でニオブ粉末を作成するにあたり、塩化モリブデン、塩化クロム、塩化タングステン、金属アルミニウム、金属マグネシウムの添加量を変えて、ニオブ粉末中の成分を変えた。このニオブ粉末を用いてペレットを作成し、前述の処理を行い、コンデンサ容量と漏れ電流（表1の熱負荷無の値）を測定した。結果を表1に示した。

(表1)

(表1)

No	ニオブ原料中への各種添加成分の有無						ニオブ粉末						ニオブコンデンサ			備考		
	塩化Ei アデン	塩化タン グステン	塩化 クロム	アルミニウム	マグネ シウム	モリブ デン	成分 (質量%)						比表面積 (m^2/g)	平均二次 粒子径 (μm)	容量 ($\mu\text{F}\cdot$ V/g)		漏れ電流 ($\mu\text{A}/\mu\text{F}$)	
							タン ステン	クロム	水素	アルミニ ウム	マグネ シウム	熱負荷 なし					熱負荷後	
実施例 1	無	あり	無	無	無	0.001	4.33	0.001	0.020	0.001	0.001	3.50	43	153000	0.0052	0.0055		
実施例 2	あり	無	無	あり	無	0.040	0.001	0.001	0.015	0.005	0.001	5.33	185	184000	0.0043	0.0044		
実施例 3	あり	あり	あり	無	あり	14.5	0.029	0.035	0.029	0.001	0.80	4.28	79	162000	0.0032	0.0032		
実施例 4	あり	あり	あり	あり	あり	0.32	0.007	1.85	0.047	0.015	0.010	3.61	23	157000	0.0029	0.0033		
実施例 5	あり	あり	無	あり	あり	0.25	0.032	0.001	0.032	0.080	0.16	3.30	142	156000	0.0010	0.0015		
比較例 1	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.015	0.001	0.001	4.03	53	164000	0.0085	0.0794		
比較例 2	あり	無	無	無	無	22.5	0.001	0.001	0.008	0.001	0.001	2.94	28	125000	0.0353	0.0422		
比較例 3	無	無	あり	あり	無	0.001	0.001	13.54	0.095	0.025	0.001	2.82	125	95000	0.0184	0.0584		
比較例 4	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.75	0.001	0.001	3.95	5.7	187000	0.0380	0.0557	ニオブ粉末の 熱処理無	

ニオブ粉末中の水素含有量は熱電導度法で測定した。ニオブ粉末中のモリブデン含有量、タングステン含有量、アルミニウム含有量、マグネシウム含有量については、ニオブ粉末にフッ化水素酸および硝酸を添加し、クロム含有量についてはニオブ粉末にフッ化水素酸及び硫酸を添加し、水浴中で加熱分解後、ICP法で測定した。

ニオブ粉末の比表面積はBET法で測定した。また、レーザー粒度分布測定装置を用いてニオブ粉末の D_{50} を求め、この値を平均二次粒子径とした。

表1に示すように、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20の質量%のうちから選ばれる少なくとも一種並びに水素が0.005～0.10質量%の範囲のニオブ粉末を用いた場合、静電容量が大きく、かつ、漏れ電流が低く、すぐれたコンデンサを製作することができた。

さらに、アルミニウムやマグネシウムを適量含有したニオブ粉末を用いた場合、静電容量が大きく、さらに漏れ電流が低いコンデンサを製作することができた。

また上記で作成した化成処理後のサンプルを、150℃に加熱した乾燥炉の中に1時間放置した後、漏れ電流（表1の熱負荷後の値）の測定を行った。結果を表1に併せて示した。モリブデン、クロム、タングステンを入れていないサンプルでは、加熱後の漏れ電流の平均は加熱前に比べて約15倍に増加したのに対し、本発明のニオブ粉末を用いたサンプルでは、加熱の前後で大きな差は見られなかった。

請求の範囲

1. モリブデン：0.002～20質量%、
クロム：0.002～10質量%及び
タングステン：0.002～20質量%の
内から選ばれる少なくとも一種以上並びに
水素：0.005～0.10質量%
を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$
であることを特徴とするニオブ粉末。
2. さらに、
マグネシウム：0.002～1質量%
及び/又は
アルミニウム：0.002～1質量%
を含有することを特徴とする請求項1に記載のニオブ粉末。
3. 二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のニオブ粉末。
4. 請求項1に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
5. 請求項1に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。
6. 二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2に記載のニオブ粉末。
7. 請求項2に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
8. 請求項2に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。
9. 請求項3に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
10. 請求項3に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

ノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

1 1. 請求項 6 に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。

1 2. 請求項 6 に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B22F1/00, C22C27/02, H01G9/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B22F1/00-9/30, C22C27/02, H01G9/00-9/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 91/19015 A1 (CABOT CORP.), 12 December, 1991 (12.12.91), Claims; column 2, lines 13 to 15; table 1 & JP 6-501054 A	1-12
X	US 2002-64476 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA), 30 May, 2002 (30.05.02), Claims; page 18, left column, lines 30 to 33; table 5 & WO 02/15208 A1 & EP 1324359 A1 & AU 2001-77734 A & KR 2003-20420 A	1-12
A	JP 8-8144 A (Nichicon Corp.), 12 January, 1996 (12.01.96), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2003 (17.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F1/00, C22C27/02, H01G9/042

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B22F1/00-9/30, C22C27/02, H01G9/00-9/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 91/19015 A1(CABOT CORPORATION) 1991.12.12 特許請求の範囲 第2欄第13-15行 表1&JP 6-501054 A	1-12
X	US 2002-64476 A1(SHOWA DENKO K.K.) 2002.05.30 特許請求の範囲 第18頁左欄第30-33行 表5&WO 02/15208 A1&EP 1324359 A1&AU 200 1-77734 A&KR 2003-20420 A	1-12
A	JP 8-8144 A(ニチコン株式会社) 1996.01.12 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武



4 K

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435